

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 4 月 11 日 (11.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/30159 A1

(51) 国際特許分類: H05B 33/14, 33/22, C09K 11/06,
C07C 217/84, 217/92, 255/50, C07D 213/16

Koichi) [JP/JP]; 〒804-8503 福岡県北九州市戸畑区大
字中原先の浜 46番地の80 新日鐵化学株式会社 総
合研究所内 Fukuoka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/08647

(22) 国際出願日: 2001 年 10 月 1 日 (01.10.2001)

(74) 代理人: 成瀬勝夫, 外(NARUSE, Katsuo et al.); 〒
105-0003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 セントラ
ル新橋ビル5階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-306349 2000 年 10 月 5 日 (05.10.2000) JP
特願2001-126323 2001 年 4 月 24 日 (24.04.2001) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日
鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁
目 21 番 11 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 森 竜雄 (MORI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒454-0004
愛知県名古屋市中川区西日置1-5-6 Aichi (JP). 水谷照
吉 (MIZUTANI, Teruyoshi) [JP/JP]; 〒464-0837 愛知県
名古屋市千種区丘上町2-42-5 Aichi (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

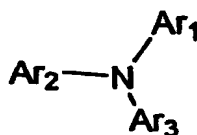
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武田 徹
(TAKEDA, Toru) [JP/JP]. 山下浩一 (YAMASHITA,

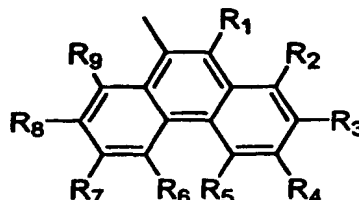
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子



(1)



(2)

(57) Abstract: The invention relates to highly reliable organic electroluminescent materials and organic electroluminescent devices which exhibit high luminance and high light emitting efficiency, little cause luminous deterioration, and are excellent in usability and shelf stability at high temperature. An organic electroluminescent device according to the invention contains an electroluminescent material consisting of a triarylamine derivative of the general formula (1) in at least one of the interlayers put between an anode and a cathode including light emitting layer, hole transport layer, hole injection layer and so on: (1) wherein Ar₁ to Ar₃ are each substituted or unsubstituted aryl, with the proviso that at least one of them is a 9-phenanthryl group of the general formula (2): (2) (wherein R₁ to R₉ are each H, halogeno, alkyl, aralkyl, alkenyl, cyano, acyl, alkoxycarbonyl, alkoxy, or the like).

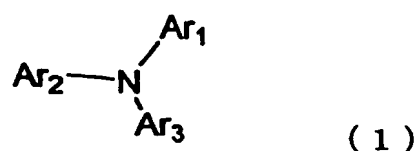
[続葉有]

WO 02/30159 A1

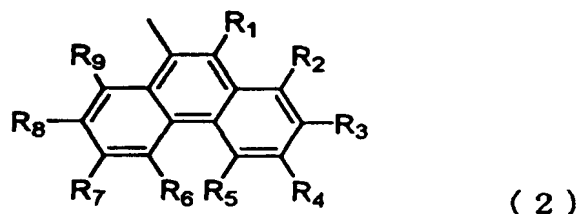


(57) 要約:

本発明は、高輝度、高発光効率であり、発光劣化が少なく、かつ高温での使用や保存性に優れた信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子材料及び有機電界発光素子に関する。本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極の間に配置される発光層、正孔輸送層、正孔注入層等の中間層の少なくとも1層に、一般式（1）で表されるトリアリールアミン誘導体からなるEL素子材料を含有する。



（式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は、置換又は未置換のアリール基を表し、且つ、少なくとも一つは一般式（2）で示される9-フェナントリル基である）



（式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_9$ は、H、ハロゲン、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基等を表す）

明 細 書

有機電界発光素子

技術分野

本発明は平面光源や表示に使用される有機電界発光素子（有機EL素子ともいう）に関するものである。

背景技術

近年、これまでにない高輝度な平面ディスプレイの候補として有機電界発光素子が注目され、その研究開発が活発化している。有機電界発光素子は発光層を2つの電極で挟んだ構造であり、陽極から注入された電子とが発光層中で再結合して光を発する。用いられる有機材料には低分子材料と高分子材料があり、共に高輝度の有機電界発光素子が得られることが示されている。

このような有機電界発光素子には2つのタイプがある。一つは、C.W.Tangらによって発表された蛍光色素を添加した電荷輸送材料を発光層として用いたもの（J.Appl.Phys., 65, 3610 (1989)）、もう一つは、蛍光色素自身を発光層として用いたものもある（例えば、Jpn.J.Appl.Phys., 27, L269(1988)）に記載されている素子である。

蛍光色素自身を発光層として用いた有機電界発光素子は、大きく分けて、更に3つのタイプに分けられる。1つ目は、発光層を正孔輸送層と

電子輸送層とで挟んで3層にしたもの、2つ目は、正孔輸送層と発光層とを積層として2層としたもの、3つ目は、電子輸送層と発光層を積層にして2層にしたものである。このように2層若しくは3層にすることにより、有機電界発光素子の発光効率が向上することが知られている。

上記各構成の有機電界発光素子における電子輸送層は、電子伝達化合物を含有するものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。正孔注入層及び正孔輸送層は正孔伝達化合物を含有する層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有するが、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、陰極若しくは電子注入層より注入された電子を発光層に閉じ込めることも可能になるので、発光効率が向上するなど、発光性能に優れた有機電界発光素子を得ることができる。

しかしながら、これらの有機電界発光素子は、実用化のために十分な性能を有していなかった。その大きな原因は、使用材料の耐久性の不足にあり、特に正孔輸送材料の耐久性が乏しいことが挙げられる。有機電界発光素子の有機層に結晶粒界などの不均一部分が存在すると、その部分に電界が集中して素子の劣化・破壊につながると考えられている。そのため有機層はアモルファス状態で使用されることが多い。また、有機電界発光素子は電流注入型素子であり、使用する材料のガラス転移点（ T_g ）が低いと、駆動中のジュール熱により有機電界発光素子が劣化する結果となるので、 T_g の高い材料が要求される。また、用いられている正孔輸送材料の正孔輸送性が十分でなく、素子の発光効率が実用的ではなかった。

かかる有機電界発光素子に使用される正孔輸送材料としては、トリフェニルアミン誘導体を中心にして多種多様の材料が知られているにもかかわらず、実用化に適した材料は少ない。例えば、Appl. Phys. Let. 57, No6, p531,(1990)には、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジアミノビフェニル (TPD) が報告されているが、この化合物は、熱安定性に乏しく、素子の寿命などに問題があった。US特許5047687、US特許4047948、US特許4536457、JP 6-32307(A1)、JP 5-234681(A1)、JP 5-239455号(A1)、JP 8-87122(A1)にも多くのトリフェニルアミン誘導体が記載されているが、十分な特性を持つ化合物はない。

JP 4-308688(A1)、JP 6-1972(A1)及びAdv. Material, 6, p677 (1994)年に記載されているスターバーストアミン誘導体、JP 7-126226(A1)、JP 8-48656(A1)、JP 8-100172(A1)及びJournal of the Chem. Communication, p2175(1996)に記載されている各化合物においても、高発光効率で長寿命であるという実用上必須の特性を併せ持つものはない。また、JP特許2851185には、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル4,4'-ジアミノビフェニル (NPD) を、更にはJP 9-194441(A1)には、NPD誘導体を使用した例が報告されており、いずれも、TPDの特性より向上していることが記載されているが、これらにおいても正孔輸送性及び耐熱性が十分ではなかった。

上述のように、従来の有機電界発光素子に用いられる正孔輸送材料は、実用上十分な性能を有しておらず、優れた材料を使用することにより、有機電界発光素子の効率及び寿命を高めることが望まれている。更に、大部分の有機電界発光素子の発光は、電荷輸送層とは別個に設けられた発光層若しくは電子輸送層から得られることが多く、正孔輸送層から得

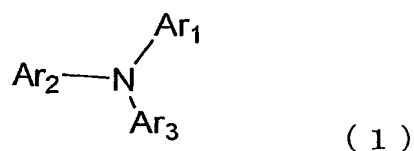
られるものは少ない。この理由には、同時に使用する電子輸送層との相性の問題もあるが、正孔輸送材料自身の発光色、及び発光強度も重要な因子と考えられる。正孔輸送層から発光が取り出せれば、より実用的価値が高くなることが予想されるにも関わらず、そのような材料は少ない。また、そのような材料は、JP 9-157643(A1)に記載されている9-アントリル誘導体に代表されるように、多くの場合で発光波長が長く、短波長の発光が取り出せないなどの問題があった。

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高発光効率で長寿命な有機電界発光素子、これに用いられる新規な化合物、正孔輸送材料及び有機電界発光材料を提供することにある。

発明の開示

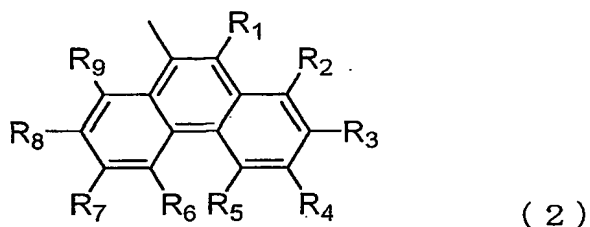
本発明者らは、このような従来技術が抱えている上述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のトリアリールアミン誘導体を用いることにより、高効率、長寿命な有機電界発光素子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、一般式(1)で表わされるトリアリールアミン誘導体を用いてなる有機電界発光素子である。



(式中、Ar₁、Ar₂及びAr₃はそれぞれ独立にフェニル基、低級アルキル

フェニル基、低級アルコキシフェニル基、シアノフェニル基、フェノキシフェニル基、ハロフェニル基、ナフチル基、低級アルキルナフチル基、低級アルコキシナフチル基、シアノナフチル基、ハロナフチル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、低級アルキルカルバゾリル基、ビフェニル基、低級アルキルビフェニル基、低級アルコキシビフェニル基、チオフェニル基、インドリル基、ピリジル基又は一般式（２）で示される9-フェナントリル基であり、少なくとも一つは前記9-フェナントリル基である）



（式中、 $R_1 \sim R_9$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルスルフォニル基、ハロアルキル基を表す）

また、本発明は、一般式（１）において、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 の少なくとも二つが前記一般式（２）で表される9-フェナントリル基であるトリアリールアミン誘導体である。更に、本発明は、発光層、正孔輸送層又は正孔注入層を有し、この発光層、正孔輸送層又は正孔注入層に、前記いずれかのトリアリールアミン誘導体を含有させた有機電界発光素子である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における一般式（１）で示されるトリアリールアミンの Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 は、置換又は未置換のアリール基を表し、かつその中の一つ又は少なくとも二つは一般式（２）で示される9-フェナントリル基である。なお、少なくとも二つの一般式（２）で示される9-フェナントリル基を有する本発明のトリアリールアミンは新規化合物である。

9-フェナントリル基以外の置換又は未置換のアリール基としては、フェニル基、エチルフェニル基、ビフェニル基、メチルビフェニル基、エチルビフェニル基、シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、クロロフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、o-、m-、及びp-メトキシフェニル基、メチルチオフェニル基、o-、m-、及びp-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、o-、m-、及びp-トリル基、o-、m-、及びp-クメニル基、メシチル基、フェノキシフェニル基、（ α 、 α -ジメチルベンジル）フェニル基、（N,N-ジメチル）アミノフェニル基、（N,N-ジフェニルアミノ）フェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントラキニル基、メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニル基、ピレニル基、クリセニル基、エチル--クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、クロロペリネリル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネリル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基、フルオレニル基、カルバゾール基等が挙げられる。好ましくは、フェニル基、低級アルキルフェ

ニル基、低級アルコキシフェニル基、シアノフェニル基、フェノキシフェニル基、ハロフェニル基、ナフチル基、低級アルキルナフチル基、低級アルコキシナフチル基、シアノナフチル基、ハロナフチル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、低級アルキルカルバゾリル基、ビフェニル基、低級アルキルビフェニル基、低級アルコキシビフェニル基、チオフェニル基、インドリル基又はピリジル基である。低級アルキル、低級アルコキシとしては炭素数が1～5の範囲が好ましい。より好ましくは、フェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基から選ばれる1環～3環のアリール基又はこれらの芳香族環に炭素数3以下の低級アルキル、炭素数3以下の低級アルコキシ、シアノ、フェノキシ、フェニル又はハロゲンが1～3個、好ましくは1個が置換したアリール基が挙げられる。

一般式(2)中の $R_1 \sim R_9$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルスルフォニル基又はハロアルキル基を表す。好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数3以下のアルキル基である。

本発明において、一般式(1)で表される化合物は、例えば以下の方法により製造することができる。

置換若しくは無置換の9-ヨードフェナントレンと、置換若しくは無置換のアリールアミン化合物又は置換若しくは無置換のジアリールアミン化合物を、ニトロベンゼン溶媒中、炭酸カリウム及び銅触媒を用いて置換反応させる方法を挙げることができる。

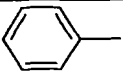
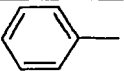
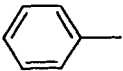
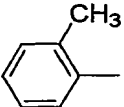
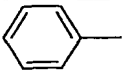
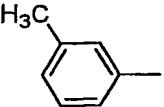
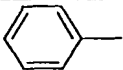
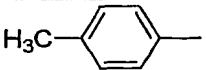
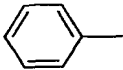
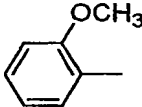
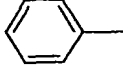
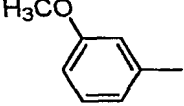
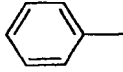
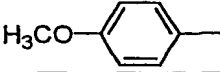
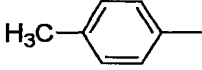
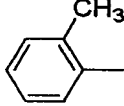
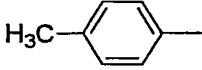
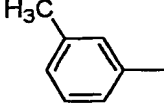
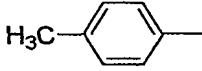
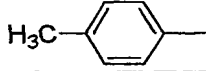
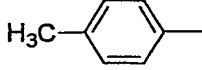
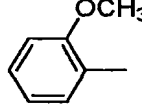
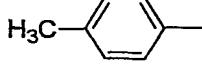
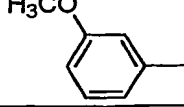
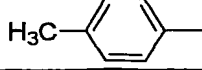
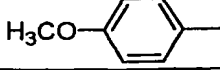
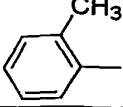
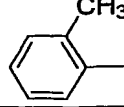
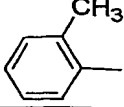
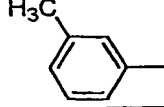
9-フェナントリル基を一つ有するトリアリールアミン誘導体は、置換若しくは無置換の9-ヨードフェナントレンを、置換若しくは無置換の2

級ジアリールアミン誘導体を、塩基及び触媒と共に溶媒中で反応させることにより合成することができる。また、9-フェナントリル基を2つ有する化合物に関しては、1当量の1級アリールアミンと2当量の置換若しくは無置換の9-ヨードフェナントレンを、塩基及び触媒と共に溶媒中で反応させることによりできる。更に、9-フェナントリル基を3つ導入した化合物は、1当量の置換若しくは無置換の9-アミノフェナントレンに2当量の置換若しくは無置換の9-ヨードフェナントレンを、塩基及び触媒と共に溶媒中で反応させることにより合成できる。

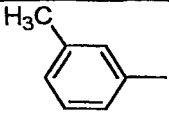
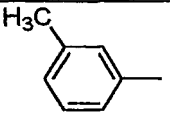
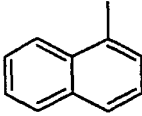
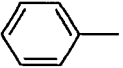
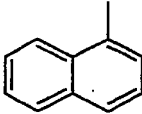
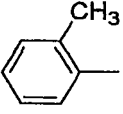
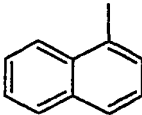
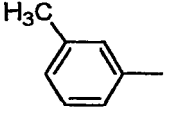
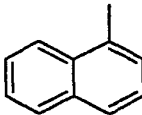
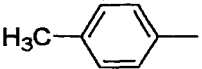
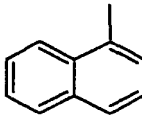
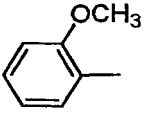
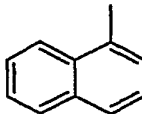
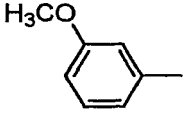
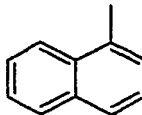
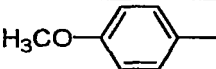
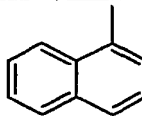
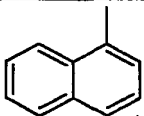
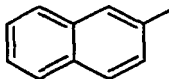
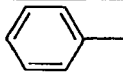
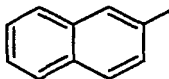
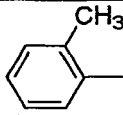
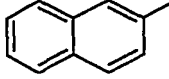
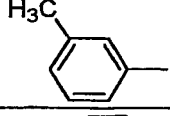
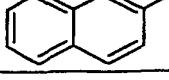
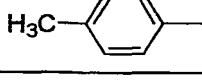
上記合成反応で使用される塩基としては、炭酸カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのような無機塩基、ピリジン、ピコリン、トリエチルアミンのような有機塩基が挙げられる。この合成で用いられる触媒としては、銅粉、酸化銅、ハロゲン化銅、硫酸銅等があげられる。この合成で用いられる溶媒は、原料を溶解して、反応を行わせることができるものであればよい。例えば、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、ジメチルスルフォキシド、N, N-ジメチルスルフォキシド等の溶媒が挙げられる。

本発明で有機電界発光素子として使用されるトリアリールアミン誘導体の代表例を、以下の表1～5に例示するが、これに限定されない。但し、 Ar_3 は9-フェナントリル基である。9-フェナントリル基を2以上有するトリアリールアミン誘導体は、化合物No32以降に示される。

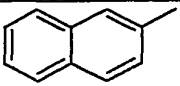
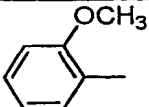
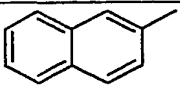
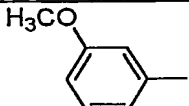
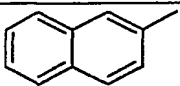
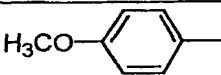
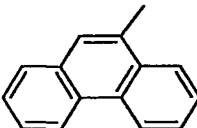
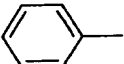
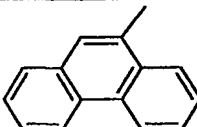
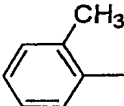
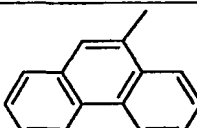
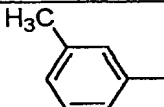
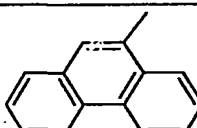
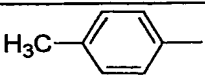
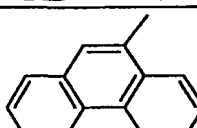
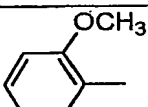
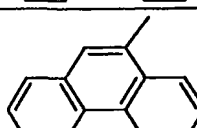
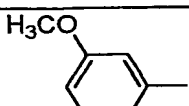
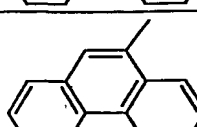
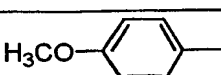
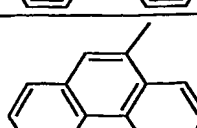
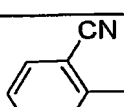
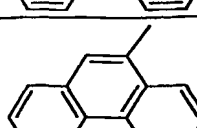
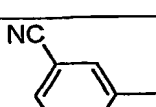
【表1】

Compd.No.	Ar ₁	Ar ₂
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		

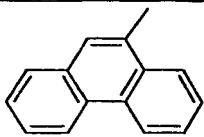
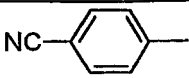
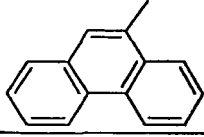
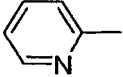
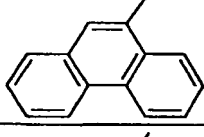
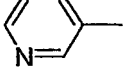
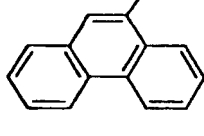
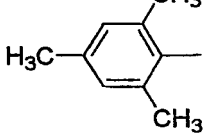
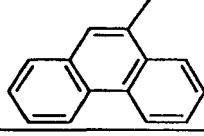
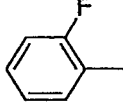
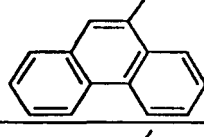
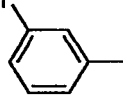
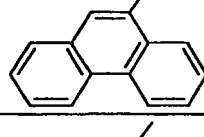
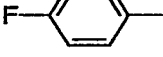
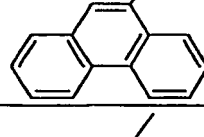
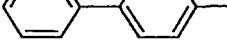
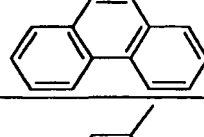
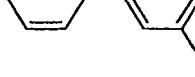
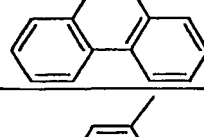

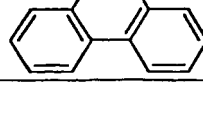

【表 2】

16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		

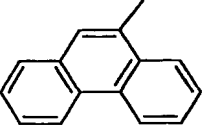
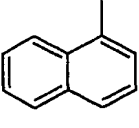
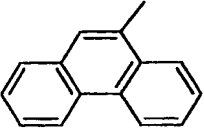
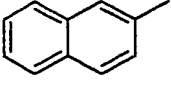
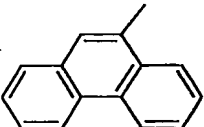
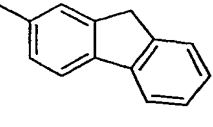
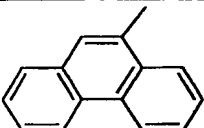
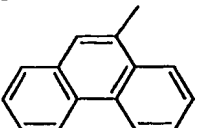
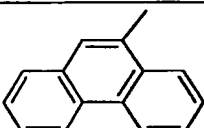
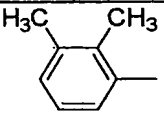
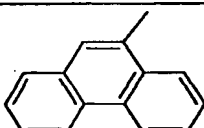
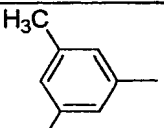
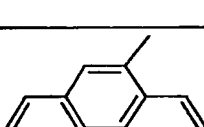
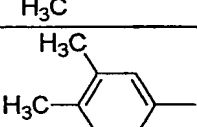
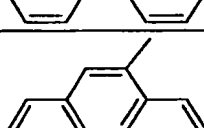
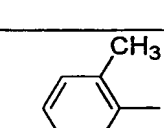
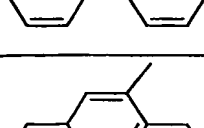
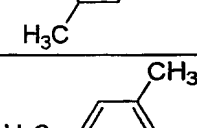
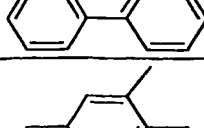
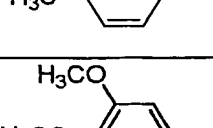
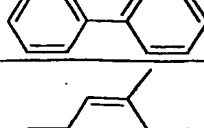
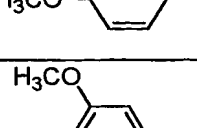
【表 3】

29		
30		
31		
32		
33		
34		
35		
36		
37		
38		
39		
40		

【表 4】

41		
42		
43		
44		
45		
46		
47		
48		
49		
50		
51		

【表 5】

52		
53		
54		
55		
244		
245		
246		
249		
250		
251		
252		

本発明で使用するトリアリールアミン誘導体は、剛直なフェナントリル基を構造中に有するため、ガラス転移点や融点が高くなる。このため、電界発光時における有機層中、有機層間若しくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性（耐熱性）及び高温環境下での耐性が向上するので、有機電界発光素子の正孔輸送層や発光材料、発光層ホスト材料、発光層ドーパ材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。中でも、9-フェナントリル基を2以上有するトリアリールアミン誘導体は、剛直なフェナントリル基を2以上有するため、上記効果を更に高める。

また、一般に、有機電界発光素子を構成する有機層に用いられる化合物は、他の層に用いられる化合物と励起錯体を形成しない方がよく、本発明のトリアリールアミン誘導体は、他の化合物と励起錯体を形成し難いという利点もある。これもフェナントリル基を導入したことによると考えられる。また本発明の有機電界発光素子素子は、高効率ばかりでなく、保存時、及び駆動時の耐久性も高い。これは、本発明で使用されるトリアリールアミン誘導体のT_gが高いためである。一般式(1)で表されるトリアリールアミン誘導体は、正孔輸送材料、正孔注入材料及び発光材料としての機能も有する。

本発明の有機電界発光素子の構造としては、各種の様態があるが、基本的には陰極（A）と陽極（C）の間に、少なくとも1層の上記トリアリールアミン誘導体を含有する有機層を挟持した構造である。陰極（A）と陽極（C）の間には、正孔注入層(B1)、正孔輸送層(B2)、有機発光層(B3)、電子輸送層(B4)、正孔阻止層(B5)、電子注入層(B6)等から選ばれる複数の中間層が設けられる。上記トリアリールアミン誘導体

を含有する有機層は、上記中間層の少なくとも1層であるが、好ましくは正孔注入層(B1)、正孔輸送層(B2)又は有機発光層(B3)の少なくとも1層である。また、所望に応じて、上記トリアールアミン誘導体含有層に他の正孔注入材料、正孔輸送材料、正孔阻止材料、発光材料、電子注入材料あるいは電子輸送材料などを添加することができる。例えば、トリアールアミン誘導体を発光層として使用する場合、この発光層に他の発光材料を添加することにより、異なる波長の光を発生させたり、発光効率を向上させることができる。

具体的な構成としては、次のような積層構造を挙げることができる。

- 1) (A)/(B3)/(C), 2) (A)/(B2)/(B3)/(C), 3) (A)/(B2)/(B3)/(B5)/(C),
- 4) (A)/(B1)/(B2)/(B3)/(C), 5) (A)/(B1)/(B2)/(B3)/(B5)/(C),
- 6) (A)/(B3)/(B4)/(C), 7) (A)/(B3)/(B4)/(B6)/(C),
- 8) (A)/(B3)/(B5)/(B4)/(B6)/(C), 9) (A)/(B2)/(B3)/(B5)/(B4)/(C),
- 10) (A)/(B1)/(B2)/(B3)/(B4)/(C), 11) (A)/(B1)/(B2)/(B3)/(B4)/(B5)/(C),
- 12) (A)/(B1)/(B2)/(B3)/(B4)/(B6)/(C),
- 13) (A)/(B1)/(B2)/(B3)/(B5)/(B4)/(B6)/(C),

正孔注入層(B1)、電子注入層(B6)、正孔阻止層(B5)等は、必ずしも必要ないが、これらの層を設けることにより、発光効率を向上させることができる。

本発明の有機電界発光素子は、上記のいずれの構造であっても、基板に支持されていることが好ましい。基板としては、機械的強度、熱安定性及び透明性を有するものであればよく、ガラス、透明プラスチックフィルムなどを用いることができる。本発明の有機電界発光素子の陽極物質としては、4eVより大きな仕事関数を有する金属、合金、電気伝導

性化合物及びこれらの混合物を用いることができる。具体例として、Auなどの金属、CuI、インジウムチンオキサイド（ITO）、SnO₂、ZnOなどの伝導性透明材料が挙げられる。

陰極物質としては、4eVより小さな仕事関数の金属、合金、電気伝導性化合物、及びこれらの混合物を使用できる。具体例としては、Ca、Mg、Li、Al、マグネシウム合金、リチウム合金、アルミニウム合金等がある。合金としては、Al/Li、Mg/Ag、Mg/In合金などが挙げられる。有機電界発光素子の発光を効率よく取り出すために、電極の少なくとも一方は光透過率が10%以上とするのが望ましい。電極としてのシート抵抗は数百Ω / mm以下とするのが好ましい。なお、膜厚は電極材料の性質にもよるが、通常10nm～1 μm、好ましくは10～400nmの範囲で選定される。このような電極は、上述の電極物質を使用して蒸着やスパッタリングなどの方法により作成することができる。

また、本発明のトリアリール誘導体は、分子中に3級アリールアミン基を含有しているために、正孔輸送性があり、正孔輸送材料として適している他、本発明以外の正孔輸送材料と積層させることにより、電子輸送材料としての利用も可能である。

正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点又はT_gが高く、融点としては少なくとも250℃以上、T_gとしては100℃以上が要求されるが、本発明で使用するトリアリールアミン誘導体は、これらの要求を満たしており、正孔注入材料としても適している。

更に、本発明で使用するトリアリールアミン誘導体は、薄膜状態における蛍光強度が非常に高いことから、発光材料として用いることもでき

る。この場合、必要に応じて正孔阻止材料を積層させることが好ましい。正孔阻止材料については、有機電界発光素子の正孔阻止材料に用いられている公知のものから任意のものを選択して用いることが出来る。例えば、Jpn. J. Appl. Phys., 32, L917(1993)に記載のオキサジアゾール誘導体やトリアゾール誘導体、MRS 98 Spring Meeting, G2.1, April 1998.に記載のフェナントロリン誘導体、あるいはJP 11-329734(A1)に記載されている正孔阻止材料などが挙げられる。なお、本発明で使用するトリアリールアミン誘導体を含有する層の膜厚であるが、通常5~300nm、好ましくは10~100nmである。このように薄い層を作るには、蒸着法が好ましいが、必要により、バインダー樹脂を添加し、溶剤に溶解させ、塗布溶液を調整し、スピコート法等の方法により塗布し、乾燥させ、製膜することもできる。

本発明の有機電界発光素子に使用される他の正孔注入材料及び正孔輸送材料については、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材料として従来から慣用されているものや、有機電界発光素子の正孔注入層及び正孔輸送層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、カルバゾール誘導体（N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなど）、トリアリールアミン誘導体（TPD、芳香族第3級アミンを主鎖あるいは側鎖にもつポリマー、1,1-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N-N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4',4''-トリス {N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ} トリフェニルアミン、Journal of the Chem. Communication, p2175(1996)に記載されている化合物、JP57-144558(A1)、JP61-62038(A1)、JP61-124949(A1)、JP61-134354(A1)、

JP61-134355(A1)、JP61-112164(A1)、JP 4-308688(A1)、JP 6-312979(A1)、JP 6-267658(A1)、JP 7-90256(A1)、JP 7-97355(A1)、JP 7-97355(A1)、JP 6-1972(A1)、JP 7-126226(A1)、JP 7-126615(A1)、JP 7-331238(A1)、JP 8-100172(A1) 及び JP 8-48656(A1) に記載されている化合物、Advanced Material, 6, p677(1994) に記載されているスターバーストアミン誘導体など)、スチルベン誘導体 (日本化学会第72春季年会講演予稿集 (II)、p1392、2PB098 など)、フタロシアニン誘導体 (無金属、銅フタロシアニン など)、ポリシランなどが挙げられる。本発明の有機電界発光素子において、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子注入材料などの使用材料としては、好ましくは T_g が 80°C 以上のもの、より好ましくは T_g が 100°C 以上のものである。

なお、本発明の有機電界発光素子における正孔注入層及び正孔輸送層は、上記の化合物の1種以上を含有する複数の層を積層したものであってもよい。

本発明の有機電界発光素子に使用される他の電子注入材及び電子輸送材については特に制限はなく、光導伝材料において、電子伝達化合物として従来から慣用されているもの、有機電界発光素子の電子注入層及び電子輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。かかる電子伝達化合物の好ましいものの例として、LiF、アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体 (Alq_3) 及びその誘導体、ジフェニルキノノン誘導体 (電子写真学会誌、30、3(1991) に記載のもの)、ペリレン誘導体 (J. Apply. Phys., 27, 269(1988) などに記載のもの) や、オキサジアゾール誘導体 (前記文献、Jpn. J. Appl. Phys., 27, L713(1988)、Appl. Phys. Lett., 55, 1489(1989) などに記載のもの)、チオ

フェン誘導体 (JP4-212286(A1)などに記載のもの)、トリアゾール誘導体 (Jpn.J.Appl.Phys.,32, L917(1993)などに記載のもの、チアジアゾール誘導体 (第43回高分子学会予稿集、(Ⅲ) Pla007などに記載のもの)、オキシシン誘導体の金属錯体 (電子情報通信学会技術研究報告、92(311), (43(1992)などに記載のもの)、フェナントロリン誘導体 (第43回高分子討論会予稿集、14J07などに記載のもの)などを挙げる事ができる。

本発明の有機電界発光素子の発光層に用いる他の発光材料としては、Alq3及びその誘導体の他に、高分子学会編高分子機能材料シリーズ“光機能材料”、共立出版(1991), P236に記載されているような昼光蛍光材料、蛍光増白材、レーザー色素、有機シンチレータ、各種の蛍光分析試薬などの公知の発光材料を用いることができる。具体的には、アントラセン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、ルブレン、キナクドリッソンの多環縮合化合物、クォーターフェニルなどのオリゴフェニレン系化合物、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチル-5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼン、1,4-ビス(5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼン、2,5-ビス(5-ターシャリーブチル-2-ベンズオキサゾリル)チオフェン、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエンなどの液体シンチレーション用シンチレータ、JP63-264692(A1)記載のオキシシン誘導体の金属錯体、クマリン染料、ジシアノメチレンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、ポリメチン染料、オキシベンズアントラセン染料、キサンテン染料、カルボスチリル染料及びペリレン染料、DE特許2534713号に記載のオキサジン系化合物、第40回応用物理学会講演会予稿集、1146(1993)に記載のスチルベン誘導体、JP7-278537(A1)記

載のスピロ化合物及びJP4-363891(A1)記載のオキサジアゾール系化合物などが好ましい。

本発明の有機電界発光素子を構成する各層は、各層を構成すべき材料を蒸着法、スピンコート法、インクジェット法などの公知の方法で薄膜とすることにより、形成することができる。このようにして形成された各層の膜厚については特に制限はなく、素材の性質に応じて選定することができる。通常2nm～5000nmの範囲で選定される。なお、トリフェニルアミン誘導体を薄膜化する方法としては、均質な膜が得やすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から蒸着法を適るのが好ましい。蒸着法を用いて薄膜化する場合、その蒸着条件は、フェナントレン誘導体の種類、分子累積膜の目的とする結晶構造及び会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50～400℃、真空度1～10Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-150～+300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で選定することが望ましい。

次に、本発明のフェナントレン誘導体を用いた有機電界発光素子を作成する方法の1例として、前述の陽極 / フェナントレン誘導体層 / 陰極からなる有機電界発光素子の作成法について説明する。適当な基板上に、陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の薄膜になるように、蒸着法により形成させて陽極を作成した後、この陽極上にフェナントレン誘導体の薄膜を形成させて発光層とし、この発光層の上に陰極用物質からなる薄膜を蒸着法により、1μm以下の膜厚になるように形成させ陰極とすることにより、目的の有機電界発光素子が得られる。なお、上述の有機電界発光素子の作成においては、作成順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作成することも可能である。

このようにして得られた有機電界発光素子に直流電流を印加する場合
には、陽極を+、陰極を-の極性として印加すればよく、電圧2～40V程
度を印加すると、透明又は半透明の電極側（陽極又は陰極、及び両方）
より発光が観測できる。また、この有機電界発光素子は、交流電圧を印
加した場合にも発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

図面の簡単な説明

図1は、有機電界発光素子の一例を示す断面模式図である。図2は、
化合物35のUV測定チャートである。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明を、合成例及び実施例によって更に詳しく説明するが、
本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるも
のではない。

合成例1

[9-ジ-フェナントリルアニリン(No.32)の合成]

9-ヨードフェナントレン6.69g (0.022モル)と、アニリン0.93g (0.010
モル)、 K_2CO_3 2.12g、銅粉1.67gを50mlのニトロベンゼンに加え、窒素
下、180℃で27時間反応させた。反応終了後、メタノール200ml中に反
応溶液を放出し、析出した濃茶色生成物をクロロホルムに溶解させ、
溶媒を留去し、メタノールで洗浄した。その後、シリカゲルを用いたカ
ラムクロマトグラフィーで精製し、更に昇華精製し、白色粉末状の化合
物(32) 2.98g(0.0067モル、67%)を得た。この化合物(32)のプロトン

核磁気共鳴測定 [^1H -NMR, 溶媒: CDCl_3] 及び質量分析 (m/e) の結果、示差走査熱量分析による融点又は T_g 測定の結果は以下の通りであった。

^1H -NMR : δ (CDCl_3) 6.88-6.97(m, 3H), 7.16(dd, $J=7.6, 8.8\text{Hz}$, 2H), 7.44-7.66(m, 12H), 8.22(dd, $J=0.8, 8.4\text{Hz}$, 2H), 8.67(dd, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 8.74(dd, $J=8.4\text{Hz}$, 2H)

m/e : 445 (M^+), m.p. : 295°C

合成例 2

[9-ジ-フェナントリル-2-トルイジン(No.33)の合成]

9-ヨードフェナントレン 6.69g (0.022モル) と、*o*-トルイジン 1.07g (0.010モル)、 K_2CO_3 2.12g、銅粉 1.67g を 50ml のニトロベンゼンに加え、窒素下、 180°C で 27 時間反応させた。反応終了後、メタノール 200ml 中に反応溶液を放出し、析出した濃茶色生成物をクロロフォルムに溶解させ、溶媒を留去し、メタノールで洗浄した。その後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、更に昇華精製し、白色粉末状の化合物 (33) 3.58g (0.0078モル、78%) を得た。

^1H -NMR : 1.54(s, 3H), 6.38(d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 6.62(brs, 1H), 6.83(brm, 2H), 7.32(d, $J=4.0\text{Hz}$, 2H), 7.55-7.72(m, 11H), 8.06(d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 8.78(dd, $J=8.4, 18.8\text{Hz}$, 2H), 8.84(d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H)

m/e : 459 (M^+), m.p. : 252°C , T_g : 105°C

合成例 3

[9-ジ-フェナントリル-3-トルイジン(No.34)の合成]

9-ヨードフェナントレン 6.69g (0.022モル) と、*m*-トルイジン 1.07g (0.010モル)、 K_2CO_3 2.12g、銅粉 1.67g を 50ml のニトロベンゼンに加え、窒素下、 180°C で 27 時間反応させた。反応終了後、メタノール 200ml 中

に反応溶液を放出し、析出した濃茶色生成物をクロロフォルムに溶解させ、溶媒を留去し、メタノールで洗浄した。その後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、更に昇華精製し、白色粉末状の化合物 (34) 4.09g(0.0089モル、89%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$: 2.16(s, 3H), 6.68(d, $J=7.2\text{Hz}$, 1H), 6.75(m, 2H), 7.03(t, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 7.44-7.65(m, 12H), 8.23(d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 8.67(d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 8.74(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H)

m/e : 445 (M^+), $m.p.$: 351°C

合成例 4

[9-ジ-フェナントリル-4-トルイジン(No.35)の合成]

9-ヨードフェナントレン 6.69g (0.022モル)と、p-トルイジン 1.07g (0.010モル)、 K_2CO_3 2.12g、銅粉 1.67gを50mlのニトロベンゼンに加え、窒素下、 180°C で27時間反応させた。反応終了後、メタノール200ml中に反応溶液を放出し、析出した濃茶色生成物をクロロフォルムに溶解させ、溶媒を留去し、メタノールで洗浄した。その後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、更に昇華精製し、白色粉末状の化合物 (35) 3.86g(0.0084モル、84%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$: 2.28(s, 3H), 6.81(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 6.97(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 7.41-7.51(m, 6H), 7.56-7.64(m, 6H), 8.22(d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 8.66(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 8.72(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H)

m/e : 445 (M^+), $m.p.$: 245°C

合成例 5

[9-ジ-フェナントリル-2-アニシジン(No.36)の合成]

9-ヨードフェナントレン 6.69g (0.022モル)と、o-アニシジン 1.23g

(0.010モル)、 K_2CO_3 2.12g、銅粉1.67gを50mlのニトロベンゼンに加え、窒素下、180℃で27時間反応させた。反応終了後、メタノール200ml中に反応溶液を放出し、析出した濃茶色生成物をクロロフォルムに溶解させ、溶媒を留去し、メタノールで洗浄した。その後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、白色粉末状の化合物 (36) 3.61g(0.0076モル、76%)を得た。

1H -NMR : 3.12(s, 3H), 6.39(m, 1H), 6.49(m, 1H), 6.59-6.62(m, 2H), 6.78(m, 2H), 7.56-7.76(m, 8H), 8.24(dd, $J=0.8$, 8.0Hz, 2H), 8.77-8.86(m, 4H)

m/e : 475 (M^+), m.p. : 268℃

合成例 6

[9-ジ-フェナントリル-3-アニシジン(No.37)の合成]

9-ヨードフェナントレン6.69g (0.022モル)と、m-アニシジン1.23g (0.010モル)、 K_2CO_3 2.12g、銅粉1.67gを50mlのニトロベンゼンに加え、窒素下、180℃で27時間反応させた。反応終了後、メタノール200ml中に反応溶液を放出し、析出した濃茶色生成物をクロロフォルムに溶解させ、溶媒を留去し、メタノールで洗浄した。その後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、白色粉末状の化合物 (37) 4.12g(0.0088モル、88%)を得た。

1H -NMR : 3.59(s, 3H), 6.49(m, 3H), 7.06(t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.46-7.64(m, 12H), 8.23(dd, $J=0.8$, 8.4Hz, 2H), 8.67(d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.73(d, $J=8.0$ Hz, 2H)

m/e : 475 (M^+), m.p. : 321℃

合成例 7

[9-ジ-フェナントリル-4-アニシジン(No.38)の合成]

9-ヨードフェナントレン6.69g (0.022モル)と、p-アニシジン1.23g (0.010モル)、K₂CO₃ 2.12g、銅粉1.67gを50mlのニトロベンゼンに加え、窒素下、180℃で27時間反応させた。反応終了後、メタノール200ml中に反応溶液を放出し、析出した濃茶色生成物をクロロホルムに溶解させ、溶媒を留去し、メタノールで洗浄した。その後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、白色粉末状の化合物 (38) 3.85g(0.0081モル、81%)を得た。

¹H-NMR : 3.76(s, 3H), 6.74(d, J=9.2Hz, 2H), 6.90(d, J=8.8Hz, 2H), 7.39-7.41(m, 4H), 7.50(m, 2H), 7.55-7.61(m, 6H), 8.22(dd, J=1.2, 8.4Hz, 2H), 8.65(d, J=8.0Hz, 2H), 8.72(d, J=8.0Hz, 2H)

m/e : 445 (M⁺), Tg : 122℃

合成例 8

[9-ジ-フェナントリル-3-フルオロフェニルアミン(No.47)の合成]

合成例1においてアニリンの代えて、m-フルオロアニリン1.11g (0.010モル)を用いて反応、精製を行ったところ、3.38g(0.0073モル、73%)の淡黄色粉末を得た。

¹H-NMR : 6.50-6.55(brm, 2H), 7.06(dd, J=6.4, 7.6Hz, 2H), 7.47-7.68(m, 12H), 8.20(dd, J=0.8, 8.4Hz, 2H), 8.68(d, J=8.0Hz, 2H), 8.75(d, J=8.0Hz, 2H)

m/e : 463 (M⁺), m.p. : 307℃, (Tg) : 119℃

合成例 9

[9-ジ-フェナントリル-2,3-ジメチルフェニルアミン(No.244)の合成]

合成例1においてアニリンの代えて、2,3-ジメチルアニリン1.21g (0.010モル)を用いて反応、精製を行ったところ、2.98g(0.0063モル、

63%)の淡黄色粉末を得た。

$^1\text{H-NMR}$: 1.63(s, 3H), 2.09(s, 3H), 6.31(d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 6.58(brm, 1H), 6.72(br, 1H), 7.31(m, 3H), 7.53-7.73(m, 10H), 8.03(m, 1H), 8.76-8.85(m, 4H)

m/e : 473 (M^+)、 T_g : 107°C

合成例 10

[9-ジ-フェナントリル-3,5-ジメチルフェニルアミン(No.245)の合成]

合成例1においてアニリンの代えて、3,5-ジメチルアニリン1.21g (0.010モル)を用いて反応、精製を行ったところ、2.93g(0.0062モル、62%)の淡黄色粉末を得た。

$^1\text{H-NMR}$: 2.11(s, 6H), 6.53(s, 2H), 6.60(s, 2H), 7.41-7.65(m, 12H), 8.22(dd, $J=1.2, 8.4\text{Hz}$, 2H), 8.67(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 8.43(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H)

m/e : 473 (M^+)、 T_g : 検出されず

合成例 11

[9-ジ-フェナントリル-3,4-ジメチルフェニルアミン(No.246)の合成]

合成例1においてアニリンの代えて、3,4-ジメチルアニリン1.21g (0.010モル)を用いて反応、精製を行ったところ、3.03g(0.0064モル、64%)の淡黄色粉末を得た。

$^1\text{H-NMR}$: 2.07(s, 3H), 2.19(s, 3H), 6.62(dd, $J=1.2, 8.4\text{Hz}$, 1H), 6.76(d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 6.90(d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.43-7.64(m, 12H), 8.23(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 8.67(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 8.72(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H)

m/e : 473 (M^+)、 $m.p.$: 270°C 、 T_g : 138°C

合成例 12

[9-ジ-フェナントリル-2,5-ジメチルフェニルアミン(No.249)の合成]

合成例1においてアニリンの代えて、2,5-ジメチルアニリン1.21g (0.010モル) を用いて反応、精製を行ったところ、2.41g(0.0051モル、51%)の淡黄色粉末を得た。

$^1\text{H-NMR}$: 1.59(s, 3H), 2.01(s, 3H), 6.21(d, $J=1.6\text{Hz}$, 1H), 6.44(d, $J=4.4\text{Hz}$, 1H), 6.71(d, $J=6.8\text{Hz}$, 1H), 7.34(d, $J=4.4\text{Hz}$, 3H), 7.50-7.76(m, 10H), 8.07(d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 8.76(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 8.85(dd, $J=8.0, 13.6\text{Hz}$, 2H)

m/e : 473 (M^+), T_g : 109°C

合成例 1 3

[9-ジ-フェナントリル-2,4-ジメチルフェニルアミン(No.250)の合成]

合成例1においてアニリンの代えて、2,4-ジメチルアニリン1.21g (0.010モル) を用いて反応、精製を行ったところ、2.79g(0.0059モル、63%)の淡黄色粉末を得た。

$^1\text{H-NMR}$: 1.68(s, 3H), 2.13(s, 3H), 6.31(d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 6.63(d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 6.69(s, 1H), 7.28-7.33(m, 3H), 7.50-7.75(m, 10H), 8.02(d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 8.81(m, 4H)

m/e : 473 (M^+), T_g : 107°C

合成例 1 4

[9-ジ-フェナントリル-3,4-ジメトキシフェニルアミン(No.251)の合成]

合成例1においてアニリンの代えて、3,4-ジメチルアニリン1.53g (0.010モル) を用いて反応、精製を行ったところ、2.58g(0.0051モル、51%)の淡黄色粉末を得た。

$^1\text{H-NMR}$: 3.60(s, 3H), 3.83(s, 3H), 6.40(dd, $J=2.4, 8.4\text{Hz}$, 1H), 6.64(m, 2H), 7.25-7.64(brm, 12H), 8.18-8.30(br, 2H), 8.67(d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 8.72(d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H)

m/e : 505 (M^+), Tg : 132°C

合成例 15

[9-ジ-フェナントリル-3,5-ジメトキシフェニルアミン(No.252)の合成]

合成例1においてアニリンの代えて、3,5-ジメチルアニリン1.53g (0.010モル)を用いて反応、精製を行ったところ、2.58g(0.0051モル、51%)の淡黄色粉末を得た。

$^1\text{H-NMR}$: 3.55(s, 6H), 6.04(s, 2H), 6.08(s, 1H), 7.23-7.65(m, 12H), 8.22(dd, J=0.8, 8.4Hz, 2H), 8.65(d, J=8.0Hz, 2H), 8.72(d, J=8.4Hz, 2H)

m/e : 505 (M^+), Tg : 118°C

実施例 1 ~ 15

図1に示す層構造を有する有機電界発光素子を次のようにして作製した。

抵抗率 $15\ \Omega/\square$ 及び電極面積 $2 \times 2\text{mm}^2$ の洗浄したITO電極付ガラス基板上(三洋真空製)に、抵抗加熱方式の真空蒸着装置により、蒸着速度をアルバック製の水晶振動子型膜厚コントローラーで制御しながら、蒸着中の真空度 $7 \sim 9 \times 10^{-5}\text{Pa}$ の条件で上記ITO付ガラス基板1のITO層2の上に、15種類の化合物(実施例1~15)を50nmの膜厚で形成し正孔輸送層3を形成した。その上へ、真空を破らず同じ真空蒸着装置内で発光材料としてAlq3を膜厚50nmの膜厚で形成して発光層4を得た。更にこの上に、真空条件を維持したままLiFを6Å、Alを20nm蒸着し、陰極5を形成した。

得られた電界発光素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、これらの電界発光素子は表6のような発光特性を有することが確認された。これらの素子すべてから緑色発光が得られた。その発光ピーク波長

は514nmであり、Alq3のみからの発光であることが確認された。

比較例 1 ～ 2

既知の正孔輸送材料であるTPD、NPDを用いて、実施例 1 と同様の方法で、電界発光素子を作成した。表 6 中に発光特性を示す。

【表 6】

	正孔輸送物質	発光色	発光開始電圧 1 cd/m ² (V)	最大輝度 (cd/m ²)	輝度1000cd/m ² の電流密度 (mA/cm ²)
比較例 1	TPD	緑色	4.5	18,000	43
比較例 2	NPD	緑色	5.0	16,000	46
実施例 1	化合物32	緑色	5.0	17,500	50
実施例 2	化合物33	緑色	5.1	17,000	52
実施例 3	化合物34	緑色	6.0	16,000	46
実施例 4	化合物35	緑色	4.5	18,000	44
実施例 5	化合物36	緑色	5.0	16,000	51
実施例 6	化合物37	緑色	5.0	16,000	48
実施例 7	化合物38	緑色	6.0	16,000	46
実施例 8	化合物47	緑色	5.3	14,500	44
実施例 9	化合物244	緑色	5.8	17,000	48
実施例 10	化合物245	緑色	6.0	18,000	55
実施例 11	化合物246	緑色	5.9	16,000	59
実施例 12	化合物249	緑色	5.8	16,000	49
実施例 13	化合物250	緑色	5.7	17,000	53
実施例 14	化合物251	緑色	5.9	15,000	52
実施例 15	化合物252	緑色	6.1	16,000	51

実施例 16 ～ 30

上記化合物の耐熱特性について、次の評価を実施した。それぞれの化合物のみを実施例 1 に示したと同じ方法にて、ガラス基板上に1000 Åの膜厚で蒸着膜を作成した。その後、温度20℃湿度30%雰囲気下において、

蒸着膜を保存し、目視にて薄膜の結晶化する日数を追跡した。その結果を表 7 に示す。

比較例 3 ～ 4

TPDならびにNPDの耐熱特性を比較例として示す。その結果を表 7 に示す。

【表 7】

	化合物	結晶化した日数
比較例 3	TPD	7
比較例 4	NPD	25
実施例 16	化合物 32	31
実施例 17	化合物 33	32
実施例 18	化合物 34	40
実施例 19	化合物 35	36
実施例 20	化合物 36	33
実施例 21	化合物 37	42
実施例 22	化合物 38	31
実施例 23	化合物 47	31
実施例 24	化合物 244	36
実施例 25	化合物 245	45
実施例 26	化合物 246	48
実施例 27	化合物 249	34
実施例 28	化合物 250	36
実施例 29	化合物 251	48
実施例 30	化合物 252	42

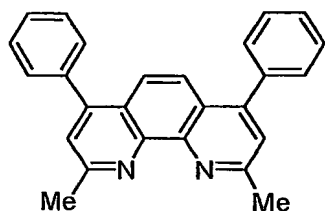
実施例 3 1

実施例 1 ～ 3 で用いたITO付きガラス電極付基板1のITOの上に、正孔輸送材料として、NPDを50nmの膜厚で蒸着させ、正孔輸送層を形成した。その上へ、発光材料として、化合物32を真空蒸着して、膜厚50nm

の発光層を得た。次に、式(3)で表されるバソクプロイン(BCP)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔阻止層とし、その上に電子輸送層としてAlq3を膜厚50nmで蒸着させ、電子輸送層を得た。更に、LiFを6Å、Alを20nm蒸着し、陰極を形成した。作成した素子構成は以下の通りである。

ITO / 正孔輸送層 (NPD) / 発光層 (化合物32) / 正孔阻止層 (BCP) / 電子輸送層 (Alq3) / 陰極 (LiF/Al)

得られた電界発光素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、電子輸送層として用いたAlq3からの緑色発光ではなく、発光材料として用いた化合物32からの青色発光が得られた。この素子は長時間保存後も、駆動電圧の顕著な上昇は見られず、発光効率や輝度の低下もなく、安定した素子の保存性が得られた。



(3)

実施例 3 2

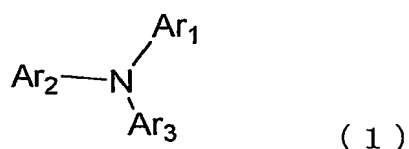
発光材料を化合物35に変えた以外は、すべて実施例31と同様にして素子を作成した。得られた電界発光素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、実施例31と同様、発光材料からの青色発光が得られた。この素子は長時間保存後も、駆動電圧の顕著な上昇は見られず、発光効率や輝度の低下もなく、安定した素子の保存性が得られた。

産業上の利用の可能性

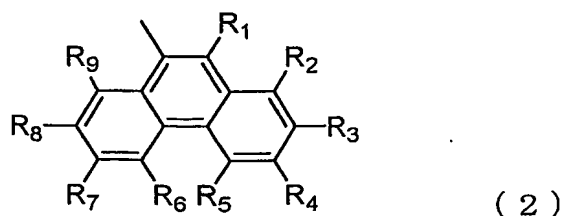
本発明のトリアリールアミン誘導体は、有機電界発光素子に使用される材料として優れる。本発明の有機電界発光素子は、特定のトリアリールアミン誘導体を使用するため高効率な発光特性及び耐久性に優れた有機電界素子を提供することができる。本発明のトリアリールアミン誘導体は、正孔輸送材料、有機発光材料等として優れた性能を示す。

請 求 の 範 囲

(1) 一般式(1)で表わされるトリアリールアミン誘導体を用いてなる有機電界発光素子。



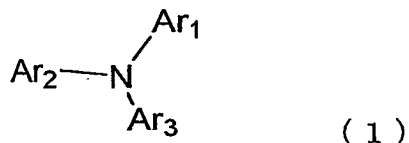
(式中、Ar₁、Ar₂及びAr₃はそれぞれ独立にフェニル基、低級アルキルフェニル基、低級アルコキシフェニル基、シアノフェニル基、フェノキシフェニル基、ハロフェニル基、ナフチル基、低級アルキルナフチル基、低級アルコキシナフチル基、シアノナフチル基、ハロナフチル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、低級アルキルカルバゾリル基、ビフェニル基、低級アルキルビフェニル基、低級アルコキシビフェニル基、チオフェニル基、インドリル基、ピリジル基又は一般式(2)で示される9-フェナントリル基であり、少なくとも一つは一般式(2)で示される9-フェナントリル基である)



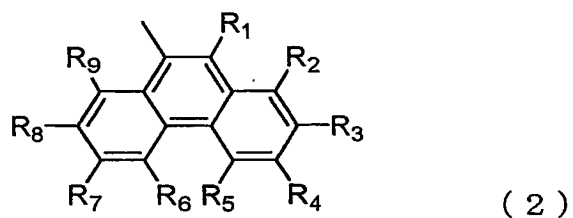
(式中、R₁～R₉はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルスルフォニル基、ハロアルキル

基を表す)

(2) 一般式(1)で表わされるトリアリールアミン誘導体。



(式中、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 はそれぞれ独立にフェニル基、低級アルキルフェニル基、低級アルコキシフェニル基、シアノフェニル基、フェノキシフェニル基、ハロフェニル基、ナフチル基、低級アルキルナフチル基、低級アルコキシナフチル基、シアノナフチル基、ハロナフチル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、低級アルキルカルバゾリル基、ビフェニル基、低級アルキルビフェニル基、低級アルコキシビフェニル基、チオフェニル基、インドリル基ピリジル基又は一般式(2)で示される9-フェナントリル基であり、少なくとも二つは一般式(2)で示される9-フェナントリル基である)



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_9$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルスルフォニル基、ハロアルキル基を表す)

(3) 請求項2記載のトリアリールアミン誘導体を用いてなる有機電界発光素子

(4) 発光層を有し、この発光層にトリアリールアミン誘導体を含有する請求項 1 又は 3 記載の有機電界発光素子。

(5) 正孔輸送層を有し、この正孔輸送層にトリアリールアミン誘導体を含有する請求項 1 又は 3 記載の有機電界発光素子。

(6) 正孔注入層を有し、この正孔注入層にトリアリールアミン誘導体を含有する請求項 1 又は 3 記載の有機電界発光素子。

Fig. 1

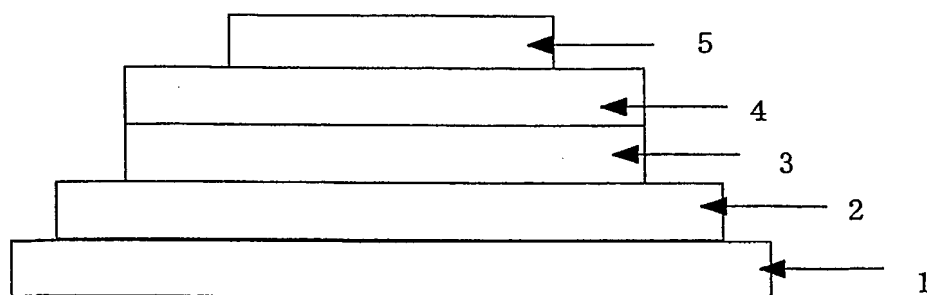
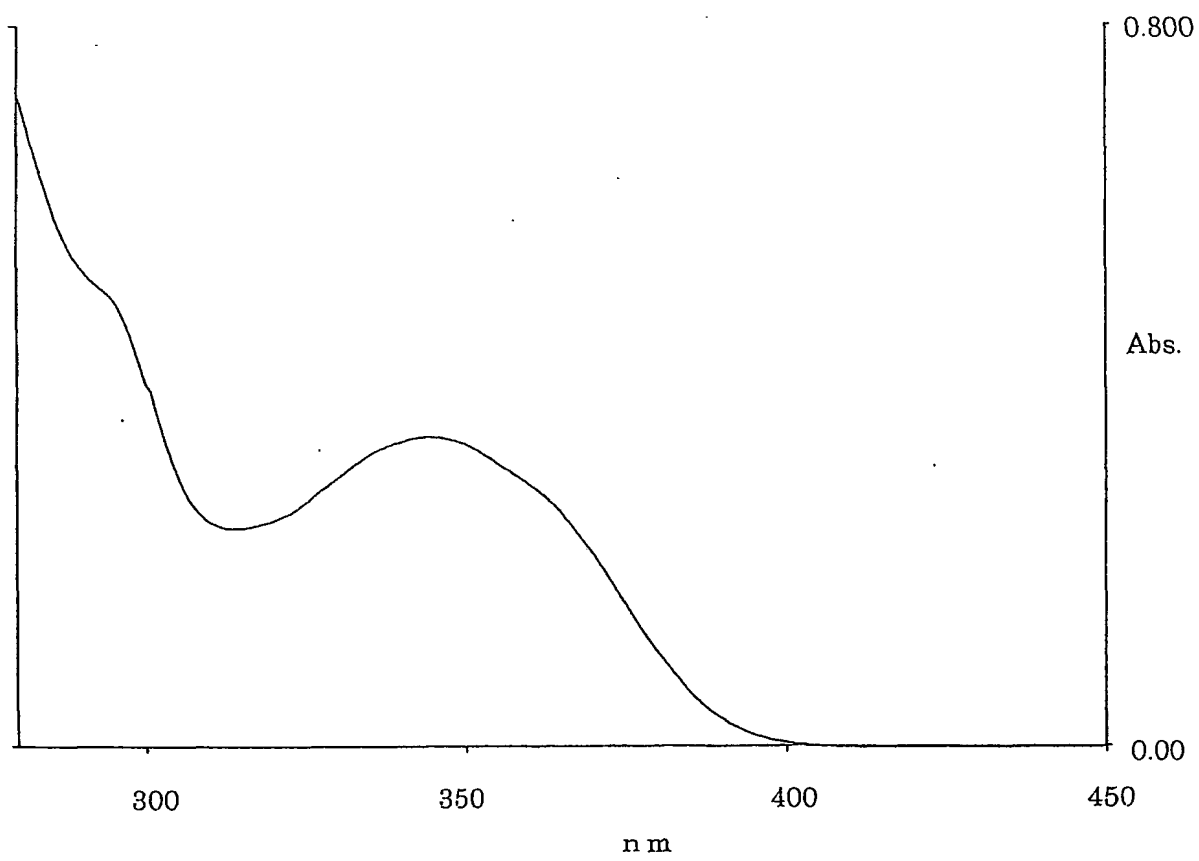


Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H05B33/14, H05B33/22, C09K11/06, C07C211/61, C07C217/84,
C07C211/90, C07C255/50, C07D213/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H05B33/14, H05B33/22, C09K11/06, C07C211/61, C07C217/84,
C07C211/90, C07C255/50, C07D213/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 376311 A2 (Canon K.K.), 04 July, 1990 (04.07.90), & JP 2-178666 A & JP 2-178667 A	1, 5, 6
X	JP 3-78755 A (Canon Inc.), 03 April, 1991 (03.04.91), page 3, upper left column, line 5 to page 5, upper right column; page 6, upper left column, lines 6 to 18 (Family: none)	1, 5, 6
X	US 5219692 A (Ricoh Co., Ltd.), 15 June, 1993 (15.06.93), & US 5382692 A & US 5488164 A & US 5550293 A & JP 3-285960 A	1, 5, 6
Y A	JP 9-157643 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1, 4 2, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2001 (10.12.01)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2001 (18.12.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08647

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 8-199162 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 August, 1996 (06.08.96), Claims; Par. No. [0026] (Family: none)	1,4 2,3
Y A	JP 11-312586 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 09 November, 1999 (09.11.99), Claims (Family: none)	1,4 2,3
Y A	JP 11-144870 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 28 May, 1999 (28.05.99), Claims; Par. Nos. [0034] to [0035] (Family: none)	1,4 2,3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05B33/14, H05B33/22, C09K11/06, C07C211/61, C07C217/84, C07C217/92, C07C255/50, C07D213/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05B33/14, H05B33/22, C09K11/06, C07C211/61, C07C217/84, C07C217/92, C07C255/50, C07D213/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 376311 A2(CANON K.K.)04.7月.1990(04.07.90) &JP 2-178666 A &JP 2-178667 A	1, 5, 6
X	JP 3-78755 A(キャノン株式会社)03.4月.1991(03.04.91), 第3頁左 上欄5行~第5頁右上欄、第6頁左上欄6行~18行(ファミリー ナシ)	1, 5, 6
X	US 5219692 A(RICOH CO., LTD.)15.6月.1993(15.06.93)&US 5382692 A&US 5488164 A&US 5550293 A&JP3-285960 A	1, 5, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.12.01

国際調査報告の発送日

18.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 9-157643 A(東洋インキ製造株式会社)17.6月.1997 (17.06.97) 特許請求の範囲、第【0018】欄 (ファミリーなし)	1,4 2,3
Y A	JP 8-199162 A(出光興産株式会社)6.8月.1996(06.08.96), 特許請求 の範囲、第【0026】欄 (ファミリーなし)	1,4 2,3
Y A	JP 11-312586 A(三菱化学株式会社)9.11月.1999 (09.11.99) 特許 請求の範囲 (ファミリーなし)	1,4 2,3
Y A	JP 11-144870 A(三菱化学株式会社)28.5月.1999(28.05.99)、特許 請求の範囲、第【0034】欄～第【0035】 (ファミリーな し)	1,4 2,3

THIS PAGE BLANK (USPTO)